Федеральное агентство по образованию

ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ»

РАВНОВЕСИЕ «ЖИДКИЙ РАСТВОР (РАСПЛАВ) – КРИСТАЛЛЫ» В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ

Методические указания к курсовой работе по физической химии

Предназначены для студентов всех форм обучения
специальностей 250800 – Химическая технология тугоплавких, неметаллических и силикатных материалов; 251000 – Химическая технология материалов и изделий электронной техники

Екатеринбург
2005

УДК 544.344.012-16-14 (075.8)

Составители Т. П. Больщикова, А. А. Урицкая, Н. С. Кожевникова

Научный редактор доц., канд. хим. наук Н. К. Булатов

РАВНОВЕСИЕ «ЖИДКИЙ РАСТВОР (РАСПЛАВ) – КРИСТАЛЛЫ» В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ: Методические указания к курсовой работе по физической химии / Т. П. Больщикова, А. А. Урицкая, Н. С. Кожевникова. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. 16 с.

Методические указания предназначены для студентов факультета строительного материаловедения, выполняющих курсовую работу по физической химии. В методических указаниях кратко изложены теория изобарического равновесия «жидкость – твердое» в двухкомпонентных системах и влияние температуры на это равновесие. Дано термодинамическое обоснование общего вида диаграмм состояния этих систем. Указания содержат задание на курсовую работу и рекомендации по ее оформлению.

Подготовлено кафедрой физической и коллоидной химии.

Библиогр.: 7 назв. Рис. 6.

Введение

Синтез новых материалов для различных областей техники базируется на учении о фазовом равновесии. Целью курсовой работы является термодинамический анализ равновесия «жидкость – кристаллы» в двухкомпонентной системе. В методических указаниях к курсовой работе кратко изложены теоретические основы этого равновесия при постоянном давлении и влияния на него температуры. Более детально обсуждаются закономерности равновесия «жидкий двухкомпонентный раствор – кристаллы одного из компонентов». На основании правила фаз Гиббса дано обоснование общего вида диаграмм плавкости (T - N_k). Кроме того, дан обзор задач, решаемых с использованием этих диаграмм и уравнений, описывающих равновесие «раствор – кристаллы компонента», как в приближении идеального раствора (уравнение Шредера), так и для реальных растворов.

1. Фазовое равновесие и правило фаз Гиббса

Системы, имеющие видимые границы раздела между своими отдельными частями, называются гетерогенными. Часть этой системы, отделенная от других частей видимой границей раздела, называется фазой. Каждая фаза системы может состоять из одного или более компонентов. Компонент – это совокупность частиц одного вида. Например, система, состоящая из расплава свинца с магнием и кристаллов $Mg^{тв}$ и $Pb^{тв}$, имеет два компонента (Mg и Pb) и 3 фазы (расплав, кристаллы Mg и кристаллы Pb).

Если в гетерогенной системе давление и температура во всех фазах одинаковы, а число молей всех компонентов в каждой фазе постоянно, то такое ее состояние называется фазовым равновесием. Условием фазового равновесия является равенство химического потенциала компонента в одной фазе его значению в любой другой фазе.

$$\mu_k^{\alpha} = \mu_k^{\beta}, \tag{1}$$

где $\mu_k^{\phi} = \mu_k^{o,\phi}(T,p) + RT\,ln\,N_k^{\phi}\gamma_k^{\phi}$.

Чтобы охарактеризовать состояние гетерогенной системы необходимо знать температуру, давление и концентрацию компонентов в каждой фазе. Но если в системе установилось фазовое равновесие, то только часть этих переменных являются независимыми, так как концентрации компонентов в отдельных фазах связаны между собой уравнением (1). Число независимых переменных, необходимое для описания равновесного состояния гетерогенной системы, называется вариантностью или числом термодинамических степеней свободы системы. Вариантность системы (w) определяет также число независимых переменных, которые можно произвольно (в некоторых пределах) изменять, не нарушая состояния равновесия в системе, т.е. не изменяя числа и вида фаз в ней. Вариантность системы зависит от числа компонентов и числа фаз при равновесии и определяется правилом фаз Гиббса (при условии, что состав системы выражен в N-шкале)

$$w = K - \Phi + 2 - R - L, \tag{2}$$

где K – число компонентов;
Φ – число фаз;
R – число химических реакций в системе;
L – число дополнительных уравнений связи между концентрациями компонентов.

В данной работе рассматриваются системы без химических реакций и без дополнительных уравнений связи. Для таких систем ($R = 0$, $L = 0$) правило Гиббса имеет вид

$$w = K - \Phi + 2. \tag{3}$$

Если система исследуется при постоянном давлении, то вариантность системы снижается на 1:

$$w = K - \Phi + 1. \tag{4}$$

2. Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем

В данной работе исследуется изобарическое равновесие «жидкий раствор – кристаллы» в системе, состоящей из двух компонентов, допустим A и В, при изменении концентрации компонента A от $N_A = 0$ до $N_A = 1$, т.е. от чистого компонента B до чистого A. Состояние системы определяется температурой и ее составом, поэтому удобно изображать это состояние графически на плоскости в координатах T–N_A. Графическое изображение зависимостей между T и N_A (φ_A) для равновесия «жидкий раствор – кристаллы» при $p = \text{const}$ называется изобарической диаграммой состояния или диаграммой плавкости системы. Чтобы понять, какие линии и точки должны быть на этой диаграмме, проанализируем систему с помощью правила фаз Гиббса (4).

При граничных значениях N_A (0 и 1):

$$w = 1 - \Phi + 1 = 2 - \Phi. \tag{5}$$

Так как $w \geq 0$, то из (5) следует, что максимальное число фаз в однокомпонентной системе равно 2. Если однокомпонентная система гомогенна ($\Phi = 1$), то согласно (5) вариантность системы равна 1. Это означает, что состояние системы определяется только температурой, которая может произвольно изменяться без изменения вида фаз. Если $\Phi = 2$, то $w = 0$, это означает, что две фазы в однокомпонентной системе могут существовать только при одной температуре – температуре кристаллизации компонента. Следовательно, на оси температур при $N_A = 0$ и $N_A = 1$ должны располагаться точки, соответствующие температурам кристаллизации компонентов B и A соответственно.

При всех остальных значениях N_A вариантность системы определяется соотношением

$$w = 2 - \Phi + 1 = 3 - \Phi. \tag{6}$$

Максимальное число фаз в системе, когда $0 < N_A < 1$, равно 3. При $\Phi = 1$, $w = 2$, следовательно, температуры и состав фазы независимы друг

от друга, могут изменяться произвольно. Графический образ такой системы – часть плоскости в координатах T–N_A. Если $\Phi = 2$, то согласно (6) $w = 1$. Это означает, что из двух переменных в каждой фазе (T и N_A^{α}) произвольно может применяться только одна, вторая является ее функцией: $T = f(N_A^{ж})$ и $T = f(N_A^{тв})$. Графически эти зависимости представляют две линии на плоскости. Линию $T(N_2^{ж})$, характеризующую зависимость температуры от состава жидкой фазы, которая находится в равновесии с твердой, называют линией ликвидуса или линией кристаллизации. Линию $T(N_2^{тв})$, описывающую зависимость между температурой и составом твердой фазы, которая находится в равновесии с жидкой фазой, называют линией солидуса. Из сказанного следует, что диаграмма плавкости должна иметь точки на осях ординат при $N_A = 0$ и $N_A = 1$, соответствующие температурам кристаллизации компонентов В и А и линии ликвидуса и солидуса. Конкретный вид этих линий и наличие особых точек на диаграмме зависит от свойств компонентов систем, их взаимной растворимости в твердом состоянии и способности образовывать устойчивые или неустойчивые химические соединения. Подробно различные виды диаграмм состояния рассмотрены в учебниках [1,2] и методических указаниях [3,4] по физической химии. В данной работе приведены только отдельные виды диаграмм.

1. Диаграммы для систем, состоящих из компонентов, *которые неограниченно растворяются друг в друге в жидком и в твердом состояниях*, так что при любом значении N_A они образуют одну жидкую фазу и одну твердую фазу (твердый раствор). Линии ликвидуса (линия начала кристаллизации) и солидуса (линия плавления или линия конца кристаллизации) могут быть без точек экстремума (рис. 1) или с точками экстремума (рис. 2 и 3).

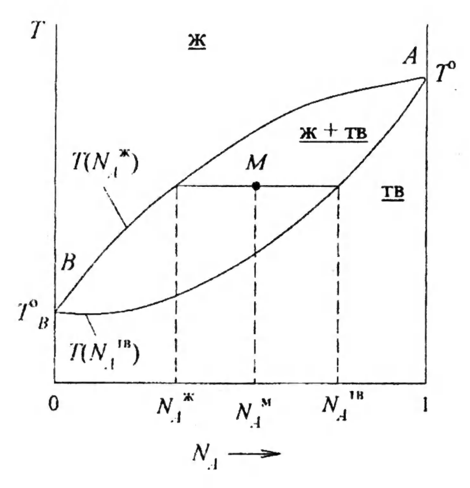


Рис. 1

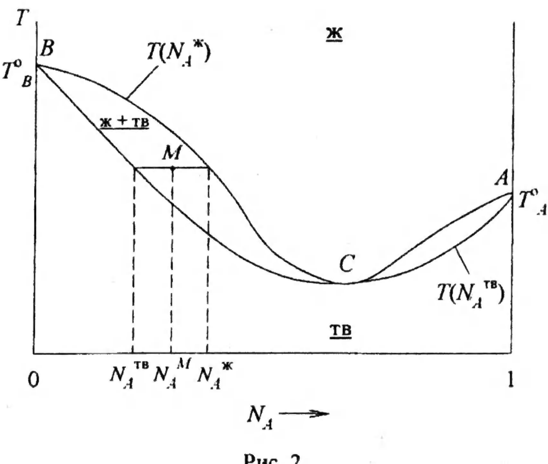


Рис. 2

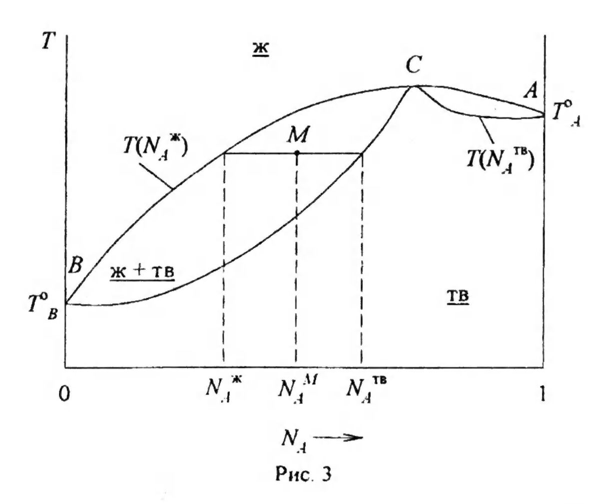


Рис. 3

Граничные точки A и B принадлежат одновременно двум фазам и характеризуют равновесия: «компонент B в жидком состоянии и его кристаллы» при $T = T_B^o$ и компонент A в жидком состоянии и его кристаллы при $T = T_A^o$. В точках экстремума C на рис. 2 и 3 в равновесии находятся жидкая и твердая фазы при особом условии: $N_A^ж = N_B^{тв}$. Так что в этих точках $L = 1$ (см. уравнение (2)), а вариантность системы равна

$$w = K - \Phi + 1 - L = 2 - 2 + 1 - 1 = 0.$$

На всех трех диаграммах в области выше линии $T(N_A^ж)$ ликвидуса (кристаллизации) система состоит из одной фазы – жидкого расплава. Ниже линии солидуса (плавления) система состоит из одной твердой фазы (твердый раствор компонентов A и B). В пространстве между этими линиями система состоит из двух фаз, состав которых зависит от температуры. Определение состава равновесных фаз показано на рис. 1, 2, 3 на примере точки M.

2. Диаграммы состояния для систем, состоящих из компонентов *неограниченно растворимых в жидком состоянии и ограниченно взаимно растворимых*, либо *совсем нерастворимых в твердом состоянии*.

Такие компоненты образуют одну жидкую фазу (ж), расплав компонентов и две твердых фазы (тв1 и тв2). Линия ликвидуса $T(N_A^ж)$ на диаграммах для систем с такими компонентами состоит из двух пересекающихся ветвей $BЭ$ и $AЭ$, соответствующих равновесиям ж-тв1 и ж-тв2 (рис. 4, 5). Для каждой из двух твердых фаз имеются свои кривые плавления $T(N_A^{тв1})$ и $T(N_A^{тв2})$, где они могут находиться в равновесии с жидкой фазой (рис. 4, 5). Для системы, состоящей из компонентов нерастворимых в твердом состоянии (рис. 5), линии солидуса совпадают с вертикалями при $N_A = 0$ и $N_A = 1$.

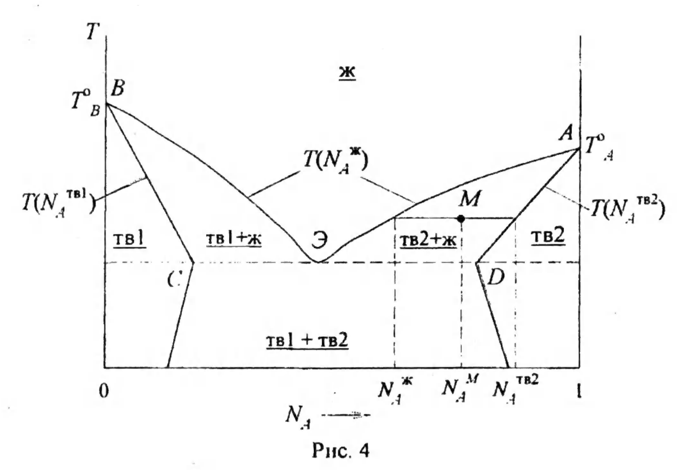


Рис. 4

Граничные точки B и A принадлежат одновременно двум фазам. Точка B – равновесие жидкий B и кристаллы B; точка A – равновесие жидкий A и кристаллы A. Точка $Э$, являющаяся пересечением двух ветвей ликвидуса, в равновесии в этой точке находятся три фазы: жидкая, твердая фаза первого компонента и твердая фаза второго компонента. Точка Э называется точкой эвтектики ($w_Э = 2 - 3 + 1 = 0$).

Рассмотрим более подробно диаграмму для системы, состоящей из компонентов полностью взаимно нерастворимых в твердом состоянии

(рис. 5). При кристаллизации расплавов на участке *ВЭ* в твердую фазу ($B_{тв}$) выделяются кристаллы компонента *В*, а на участке *АЭ* в твердую фазу ($A_{тв}$) переходит компонент *А*. При температурах, отвечающих точке *Э*, из расплава в твердую фазу одновременно выделяются кристаллы обоих компонентов. При $T = T_Э$ в равновесии находятся три фазы. При $T < T_Э$ жидкая фаза отсутствует, система состоит из двух твердых фаз: кристаллы *В* ($B_{тв}$) и кристаллы *А* ($A_{тв}$). В областях диаграммы *СВЭ* и *ДЭА* система состоит из двух фаз: жидкой и твердой. Чтобы определить состав равновесных фаз в этих областях, например в точке *М*, необходимо через эту точку провести изотерму. Точка пересечения изотермы с линией ликвидуса (*L*) определяет состав жидкой фазы ($N_A^{ж}$), точка ее пересечения с линией солидуса (*S*) определяет состав твердой фазы ($N_A^{тв} = 1$).

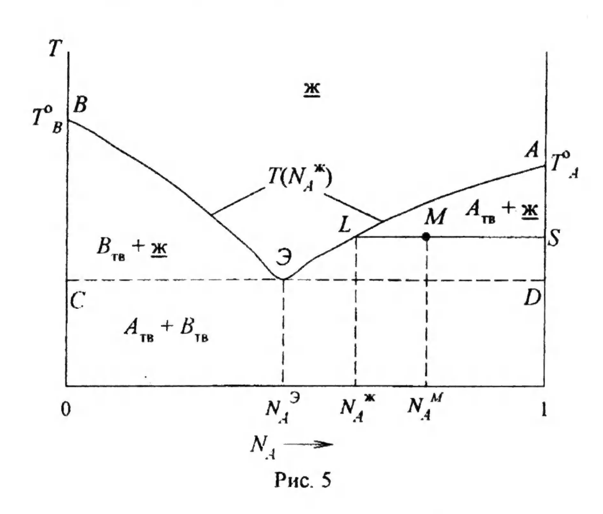


Рис. 5

Если система состоит из компонентов *А* и *В* взаимно нерастворимых в твердом состоянии, но образующих при их определенном соотношении устойчивое химическое соединение A_xB_y, то ее диаграмма имеет вид, представленный на рис. 6. Она состоит как бы из двух диаграмм плавкости для системы, состоящей из компонентов *В* и A_xB_y, и системы, состоящей из компонентов A_xB_y и *А*, взаимно нерастворимых в твердом состоянии.

На этой диаграмме: $T^o_{A_xB_y}$ – температура кристаллизации химического соединения A_xB_y, $Э_1$ и $Э_2$ – точки эвтектики. Линия ликвидуса $ВЭ_1ДЭ_2А$ состоит из четырех ветвей. На ветви $BЭ_1$ из расплавов кристаллизуется компонент *В*; на ветви $AЭ_2$ – компонент *А*; а на участках $Э_1D$ и $Э_2D$ из расплавов кристаллизуется соединение A_xB_y. Солидус состоит из участков трех вертикалей $N_A = 0$, $N_A = N_A$ в составе химического соединения и $N_A = 1$. В точке $Э_1$ в равновесии находятся 3 фазы: кристаллы *В*, кристаллы A_xB_y

и расплав $cN_A^ж = N_A^{Э_1}$. В точке $Э_2$ тоже три фазы: кристаллы A_xB_y, кристаллы A и расплав $cN_A^ж = N_A^{Э_2}$.

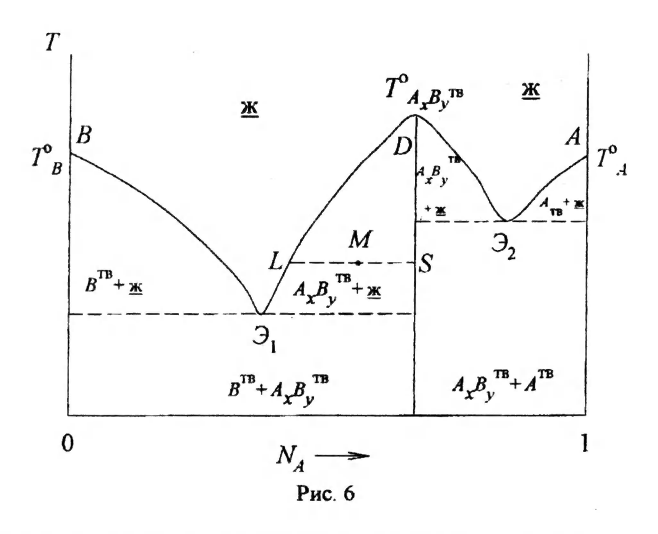


Рис. 6

Из анализа приведенных примеров диаграмм состояния «T – состав» для равновесия «жидкость – твердое» в двухкомпонентной системе (диаграммы плавкости) следует, что с помощью этих диаграмм можно решать следующие задачи:

1. По виду диаграммы можно охарактеризовать взаимную растворимость компонентов в твердом состоянии.
2. Оценить возможность образования химических соединений из исходных компонентов.
3. Определить температуру начала и конца кристаллизации растворов разного состава.
4. Определить температуру начала и конца плавления твердой фазы разного состава.
5. Определить числа и виды фаз в любой точке диаграммы.
6. В точках, расположенных в гетерогенных областях диаграммы, можно определить состав равновесных фаз, а также число молей или массу этих фаз.

Последний вопрос решается с помощью правила рычага. Вывод этого правила можно показать на примере точек M на диаграммах рис. 5 и рис. 6. В точке M общее число молей компонентов распределено между жидкой и твердой фазами: $n = n^ж + n^{тв}$. Компонент A тоже содержится в обеих фазах $n_A = n_A^ж + n_A^{тв}$. Выразив числа молей компонента A через мольные доли, будем иметь

$$\left(n^{тв} + n^ж\right) \cdot N_A^M = n^ж N_A^ж + n^{тв} N_A^{тв}.$$

Из последнего уравнения следует (см. рис. 5 и рис.6):

$$\frac{n^{ж}}{n^{тв}} = \frac{N_A^{тв} - N_A^{M}}{N_A^{M} - N_A^{ж}} = \frac{SM}{LM}. \quad (7)$$

Уравнение (7) носит название – правило рычага. Оно позволяет рассчитывать количество молей, находящихся в жидкой и твердой фазах, при известном составе системы (N_A^M) и ее общей массе. Часто диаграммы состояния строят в координатах «$T - \varphi_A$» (φ_A – массовая доля компонента A в системе), в этом случае правило рычага имеет вид

$$\frac{m^{ж}}{m^{тв}} = \frac{\varphi_A^{тв} - \varphi_A^{M}}{\varphi_A^{M} - \varphi_A^{ж}} = \frac{SM}{ML}. \quad (7а)$$

Диаграммы состояния для реальных систем строят по экспериментальным данным. Одним из распространенных методов определения температур начала и конца кристаллизации, необходимых для построения диаграмм плавкости, является метод, основанный на получении кривых охлаждения расплавов разного состава. Кривая охлаждения характеризует изменение температуры в процессе охлаждения расплава ниже температуры его кристаллизации. При охлаждении расплава температура изменяется равномерно, с постоянной скоростью. Когда идет кристаллизация расплава, температура либо остается постоянной ($w = 0$), либо изменяется с меньшей скоростью за счет выделения тепла при кристаллизации. В результате этого на кривых охлаждения расплава имеются горизонтальные участки при температурах кристаллизации чистых компонентов или одновременной кристаллизации двух твердых фаз (температура эвтектики) и точки излома, соответствующие температурам начала и конца кристаллизации двухкомпонентных расплавов с выделением одной твердой фазы.

3. Закон фазового равновесия и влияние температуры на это равновесие

Рассмотрим равновесную систему, состоящую из двух фаз – жидкой и твердой. Пусть каждая фаза представляет реальный раствор. При фазовом равновесии

$$T^{ж} = T^{тв} = T; \qquad p^{ж} = p^{тв} = p; \qquad \mu_k^{ж} = \mu_k^{тв}.$$

Химический потенциал компонента в каждой фазе зависит от T, P и активности компонента

$$\mu_k^{ж} = \mu_k^{ож}(T, p) + RT \ln a_k^{ж}; \quad (8)$$

$$\mu_k^{тв} = \mu_k^{отв}(T, p) + RT \ln a_k^{тв}, \quad (9)$$

где $\mu_k^{ож}(T, p)$ и $\mu_k^{отв}(T, p)$ – химические потенциалы чистого компонента в жидком и твердом состояниях при заданных температуре и давлении, $a_k^{ж}$ и

$a_k^{\text{тв}}$ – активности компонентов в равновесных фазах. С учетом (8) и (9) уравнение (1) можно преобразовать к виду

$$ln\frac{a_k^{\text{ж}}}{a_k^{\text{тв}}}=-\frac{\mu_k^{\text{oж}}(T,p)-\mu_k^{\text{oтв}}(T,p)}{RT}=-\frac{\Delta\mu_{k,\text{пл}}^{\text{o}}(T,p)}{RT}. \qquad (10)$$

При $T, p = \text{const}$

$$\frac{a_k^{\text{ж}}}{a_k^{\text{тв}}}=exp\left(-\frac{\Delta\mu_{k,\text{пл}}^{\text{o}}(T,p)}{RT}\right)=\text{const}. \qquad (11)$$

Из (11) следует, что отношение активностей компонентов в равновесных фазах при постоянных температуре и давлении постоянно – закон фазового равновесия.

Если при заданных T и p добавить в одну из фаз некоторое количество компонента k, то это вызовет его перераспределение между фазами, таким образом, что отношение активностей компонентов при вновь установившемся равновесии сохранится прежним. При изменении температуры или давления система перейдет в другое равновесное состояние, в котором изменится отношение активностей компонента в равновесных фазах и произойдет смещение равновесия.

Рассмотрим, как изменение температуры при постоянном давлении влияет на изменение состава равновесных фаз. Для этого выразим в уравнении (11) активности в N-шкале

$$ln\frac{N_k^{\text{ж}}\gamma_k^{\text{ж}}}{N_k^{\text{тв}}\gamma_k^{\text{тв}}}=-\frac{\Delta\mu_{k,\text{пл}}^{\text{o}}(T,p)}{RT}. \qquad 2)$$

Полученное уравнение продифференцируем по температуре

$$d\,ln\frac{N_k^{\text{ж}}\gamma_k^{\text{ж}}}{N_k^{\text{тв}}\gamma_k^{\text{тв}}}=-\frac{1}{R}\left(\frac{\partial\frac{\Delta\mu_{k,\text{пл}}^{\text{o}}}{T}}{\partial T}\right)_p dT. \qquad (13)$$

Согласно уравнению Гиббса-Гельмгольца

$$\left(\frac{\partial\frac{\Delta\mu_{k,\text{пл}}^{\text{o}}}{T}}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial\frac{\Delta g_{k,\text{пл}}^{\text{o}}}{T}}{\partial T}\right)=-\frac{\Delta h_{k,\text{пл}}^{\text{o}}}{T^2}, \qquad (14)$$

где $\Delta\mu_{k,\text{пл}}^{\text{o}}$ – изменение химического потенциала чистого компонента при переходе из твердого состояния в жидкое;

$\Delta h_{k,\text{пл}}^{\text{o}}$ – мольная теплота плавления компонента.

Использовав уравнение (14), получим

$$d\,ln\frac{N_k^{ж}\gamma_k^{ж}}{N_k^{тв}\gamma_k^{тв}}=\frac{\Delta h_{k,пл}^{o}}{RT^2}dT\,. \qquad (15)$$

Последнее уравнение в дифференциальном виде описывает влияние температуры на состав равновесных фаз при изобарическом смещении равновесия, при переходе из равновесного состояния при одной температуре в равновесное состояние при другой температуре.

Твердые растворы образуют компоненты, близкие по химическим и физическим свойствам и имеющие одинаковый тип кристаллической решетки. Если компоненты в твердой фазе не растворимы друг в друге, то из жидкого раствора выделяются кристаллы чистого вещества. В этом случае имеет место равновесие: жидкий двухкомпонентный раствор и кристаллы одного из компонентов $\left(N_k^{тв}=1,\quad \gamma_k^{тв}=1\right)$, а уравнение принимает вид

$$d\,ln\,N_k^{ж}\gamma_k^{ж}=\frac{\Delta h_{k,пл}^{o}}{RT^2}dT\,. \qquad (16)$$

Проинтегрируем это уравнение, допустив, что $\Delta h_{k,пл}^{o}$ не зависит от температуры

$$\int\limits_{N_k^{ж}=1}^{N_k^{ж}} d\,ln\,N_k^{ж}\gamma_k^{ж}=\frac{\Delta h_{k,пл}^{o}}{R}\int\limits_{T_{кр,k}^{o}}^{T_{кр,k}}\frac{dT}{T^2},$$

будем иметь

$$ln\,N_k^{ж}\gamma_k^{ж}=-\frac{\Delta h_{k,пл}^{o}}{R}\left(\frac{1}{T_{кр,k}}-\frac{1}{T_{кр,k}^{o}}\right). \qquad (17)$$

Здесь $T_{кр,k}$ и $T_{кр,k}^{o}$ – температуры кристаллизации чистого компонента из раствора и температура кристаллизации чистого вещества. Уравнение (17) в интегральном виде описывает влияние температуры на равновесие «жидкий раствор – кристаллы компонента». Если жидкая фаза близка по свойствам к идеальному совершенному раствору ($\gamma_k^{ж}=1$), то уравнение (17) записывается в виде

$$ln\,N_k^{ж}=-\frac{\Delta h_{k,пл}^{o}}{R}\left(\frac{1}{T_{кр,k}}-\frac{1}{T_{кр,k}^{o}}\right). \qquad (18)$$

Последнее уравнение носит название уравнения Шредера. В котором $N_k^{ж}$ – мольная доля компонента в жидком растворе, находящемся в равновесии с его кристаллами, т.е. концентрация компонента в насыщенном растворе или растворимость компонента k при температуре $T_{кр,k}$.

Из уравнения Шредера следует, что в случае идеальных растворов растворимость компонентов возрастает с увеличением T.

Уравнение Шредера может быть использовано для решения различных задач:

1. Если известна температура кристаллизации чистого компонента и температура кристаллизации расплава заданного состава, (значение $N_k^ж$ должно быть близко к 1, так как в этом случае $\gamma_k^ж \rightarrow 1$), то из уравнения (11) можно рассчитать мольную теплоту плавления компонента

$$\Delta h_{k,пл}^o = -\frac{R \ln N_k^ж T_{кр,k} T_{кр,k}^o}{T_{кр,k}^o - T_{кр,k}}, \qquad (19)$$

$T_{кр,k}$ и $T_{кр,k}^o$ можно определить по диаграмме состояния системы.

2. Если мольная теплота плавления компонента известна, уравнение (18) можно решить относительно $T_{кр,k}$, температуры, при которой из расплава начинают выделяться кристаллы компонента k:

$$T_{кр,k} = T_{кр,k}^o \frac{\Delta h_{k,пл}^o}{\Delta h_{k,пл}^o - R T_{кр,k}^o \ln N_k^ж}. \qquad (20)$$

Это уравнение выражает зависимость $T\left(N_k^ж\right)$ при равновесии «жидкость – кристаллы компонента k» и применимо для каждого компонента системы. Когда реальные растворы близки по свойствам к совершенным растворам $\left(N_k^ж \rightarrow 1\right)$, то значения $T_{кр,k}$, рассчитанные по уравнению (20), близки к температурам кристаллизации компонента из раствора, определенным по диаграмме плавкости (рис. 5 и рис. 6).

Анализ уравнения (20) показывает, что температура кристаллизации компонента из расплава ниже, чем температура кристаллизации чистого компонента.

3. Расчет понижения температуры кристаллизации компонентов из расплавов разного состава $-\Delta T_{кр} = T_{кр,k} - T_{кр,k}^o$. Этот расчет тоже можно сделать с помощью уравнения Шредера для каждого из компонентов системы.

Запишем уравнение (11) для одного из компонентов системы, допустим, А:

$$\ln N_A^ж = \frac{\Delta h_{A,пл}^o}{R}\left(\frac{T_{кр,A} - T_{кр,A}^o}{T_{кр,A} \cdot T_{кр,A}^o}\right). \qquad (21)$$

Из уравнения (21)

$$\Delta T_{кр} = T_{кр,A} - T_{кр,A}^o = \frac{R T_{кр,A} \cdot T_{кр,A}^o}{\Delta h_{A,пл}^o} \ln N_A^ж. \qquad (22)$$

Для разбавленных растворов $\left(N_k^{ж} \to 1,\ \ N_k^{ж} \to 1\right)$,

$ln\, N_A^{ж} = ln\left(1 - N_B^{ж}\right) = -N_B^{ж}$, $T_{кр.A} \cdot T_{кр.A}^{o} \approx \left(T_{кр.A}^{o}\right)^2$,

$$\Delta T_{кр} = -\frac{R\left(T_{кр.A}^{o}\right)^2}{\Delta h_{A.пл}^{o}} N_B^{ж}. \qquad (23)$$

В разбавленных растворах $N_B^{ж} = M_A d_B^{ж}$, поэтому последнее уравнение можно записать, используя d-шкалу

$$\Delta T_{кр} = -\frac{R\left(T_{кр.A}^{o}\right)^2 M_A}{\Delta h_{A.пл}^{o}} \cdot d_B^{ж}. \qquad (24)$$

В уравнениях (23) и (24) произведение величин, стоящих перед $N_B^{ж}$ и $d_B^{ж}$, есть величина постоянная, зависящая только от свойств компонента A.

$$K_A^N = \frac{R\left(T_{кр.A}^{o}\right)}{\Delta h_{A,пл}^{o}}, \qquad (25)$$

где K_A^N – криоскопическая постоянная компонента A в N-шкале.

$$K_A^d = \frac{R\left(T_{кр.A}^{o}\right)^2 M_A}{\Delta h_{A.пл}^{o}}, \qquad (26)$$

где K_A^d – криоскопическая постоянная компонента A в d-шкале.

Значительное отличие $T_{кр}$, рассчитанных по уравнению (20) от температур $T_{кр}$ расплавов с таким же значением $N_k^{ж}$, найденным по диаграмме, говорит о том, что свойства расплава значительно отличаются от свойств совершенного раствора. В этом случае для описания равновесия «раствор – кристаллы компонента k» следует использовать уравнение (17). Это уравнение при известной $\Delta h_{A.пл}^{o}$ и найденных по диаграмме температурах $T_{кр.k}^{o}$ и $T_{кр.k}$ расплава с заданным значением $N_k^{ж}$ можно использовать для расчета коэффициента активности $\gamma_k^{ж}$:

$$ln\,\gamma_k^{ж} = -\left(-\frac{\Delta h_{k.пл}^{o}\left(T_{кр.k}^{o} - T_{кр.k}\right)}{R\,T_{кр}\,T_{кр.k}^{o}} + ln\,N_k^{ж}\right). \qquad (27)$$

Задания на курсовую работу

1. Данные эксперимента для каждого варианта должны быть взяты из таблицы «Зависимость температуры начала кристаллизации расплава от его состава (заданного мольными долями компонента A, $N_A^{ж}$)» [4]. По этим данным постройте изобарную диаграмму ($T - N_A$).

2. Выведите уравнение для пересчета мольных долей в массовые для компонента *A*. Представьте в табличной форме результаты пересчета мольных долей (N_A) в массовые доли (φ_A) и постройте изобарную диаграмму в координатах $T - \varphi_A$.
3. Опишите диаграмму плавкости по областям.
4. Начертите все типы кривых охлаждения (кривые в координатах «температура – время» и опишите их, опираясь на правило фаз Гиббса.
5. Выведите уравнение для расчета масс равновесных фаз (правило рычага) в областях диаграммы ($T - \varphi_A$), где в равновесии находятся: а) кристаллы компонента *A* – расплав; б) кристаллы компонента *B* – расплав.
6. Рассчитайте массу выделившихся кристаллов при охлаждении 2 кг расплава до температуры, равной ($T_{эвт}$ + 5) K. Состав расплава задается преподавателем.
7. Выведите уравнение Шредера и рассчитайте мольные теплоты плавления веществ A и B в приближении совершенного раствора ($N_k \rightarrow 1$).
8. Рассчитайте, используя уравнение (20), температуры начала кристаллизации компонентов *A* и *B* из расплавов разного состава. Сравните экспериментальные кривые кристаллизации (диаграмма $T - N_A$) с рассчитанными.
9. Рассчитайте коэффициенты активности компонентов A и B растворах с $N_A =$ и $N_B =$ (задаются преподавателем).
10. По понижению температур начала кристаллизации веществ *A* и *B* из растворов состава $N_A =$ и $N_B =$ (задаются преподавателем) определите значение криоскопической постоянной веществ A и B по экспериментальным данным и рассчитайте их значения по уравнениям (25) и (26). Теплоты плавления компонентов найдите в справочнике.

Требования к оформлению курсовой работы

Сброшюрованная рукопись курсовой работы представляется преподавателю на проверку. Текст располагается на одной стороне листа формата A4. Все страницы курсовой работы должны иметь сквозную нумерацию. Уравнения записываются на отдельной строке и нумеруются (сквозная нумерация уравнений и формул).

Работа должна начинаться с оглавления, затем на отдельной странице следует задание на курсовую работу с конкретным указанием системы и справочных данных.

Графики нужно строить на миллиметровой бумаге в удобном для дальнейшей работы масштабе. Размер графика должен быть достаточно большим. Можно нарисовать рисунок и сделать к нему соответствующие подписи, используя целиком лист миллиметровой бумаги формата A4. Можно сам рисунок (оси, символьные обозначения величин и размерностей по осям) сделать на миллиметровой бумаге меньшего формата, а затем аккуратно наклеить этот рисунок на лист белой бумаги формата A4 и уже на этом листе сделать подрисуночную подпись.

На одной странице необходимо располагать один график.

Работа завершается списком использованной литературы. Ссылки на все приведенные источники должны быть в тексте курсовой работы. Их делают, например, так «справочные данные взяты из работы [6, 7]».

Библиографический список

1. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. М.: Высшая школа, 1999. 527 с.
2. Физическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика / под ред. К.С. Краснова. М.: Высшая школа, 1995. 512 с.
3. Диаграмма плавкости двойных систем / Е.И. Степановских, М.Г. Зуев, Ю.Н. Макурин. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2002. 26 с.
4. Диаграммы состояния двухкомпонентных конденсированных систем. Лабораторная работа 10 по физической химии / Т.П. Больщикова, А.А. Урицкая. Свердловск: УПИ, 1983. 23 с.
5. Киселева Е.В. Сборник примеров и задач по физической химии / Е.В. Киселева, Г.С. Каретников, И.В. Кудряшов. М.: Высшая школа, 1976. С. 216 – 220. (М.: Высшая школа, 1983. С. 235 – 239).
6. Справочник химика. Т. 1 / под ред. Б.П. Никольского и О.Н. Григорьева. М.-Л.: Химия, 1964.
7. Коробов И.В. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник / И.В. Коробов; под ред. А.П. Зефирова. М.: Атомиздат, 1965. С. 54 – 175.

РАВНОВЕСИЕ «ЖИДКИЙ РАСТВОР (РАСПЛАВ) – КРИСТАЛЛЫ»
В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ

Составители Тамара Петровна Большикова
Алла Александровна Урицкая
Наталья Сергеевна Кожевникова

Редактор – *Н.В. Рощина*
Компьютерный набор – *Н.С. Кожевникова*
Л.Г. Фролова

Подписано в печать Формат 60x84 1/16
Бумага типографская Плоская печать Усл. печ. л. 0,93
Уч.-изд. л. 1,04 Тираж 50 Заказ 390 Цена «С»

Редакционно-издательский отдел ГОУ ВПО УГТУ-УПИ
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

Ризография НИЧ ГОУ ВПО УГТУ-УПИ
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19